

# SIMULACIÓN ATOMÍSTICA DE AGLOMERADOS DE INTERSTICIALES EN MOLIBDENO

J.L. Medina<sup>1</sup>, G. Simonelli<sup>1</sup>, R. Pasionot<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Física del Sólido, Dpto. de Física – FCEyT - Universidad Nacional de Tucumán  
Av. Independencia 1800 - (4000) – S.M. de Tucumán – Argentina

<sup>2</sup>Dpto. de Materiales, CAC, CNEA - <sup>3</sup>CONICET

e-mail: gsimonelli@herrera.unt.edu.ar

En este trabajo se estudian propiedades estáticas de aglomerados de intersticiales en Mo mediante simulación por computadora. Se emplea la técnica de relajación estática y se utiliza un potencial semi-empírico con interacciones angulares del tipo “Defecto Embebido”. Las estructuras obtenidas para pequeños aglomerados difieren de las reportadas por otros autores en metales bcc, mientras que los aglomerados mayores forman lazos de dislocaciones, siendo los más estables aquellos del tipo de borde con planos de hábito {111}.

In this work, static properties of interstitials clusters in Mo are studied by means of computer simulation. The static relaxation technique is used, and a semi-empirical potential of the “Embedded Defect” type, which includes angular interactions, is employed. The structures of small clusters obtained are different from the ones reported in the literature for bcc metals, whereas larger clusters form dislocation loops, being the most stable ones edge the loops on {111} planes.

## I. INTRODUCCIÓN

Para modelar el daño y la evolución de la microestructura de materiales sometidos a irradiación, es necesario conocer algunas propiedades fundamentales de los defectos creados en la cascada de colisiones. En particular, la movilidad de los defectos afecta la acumulación del daño producido. A su vez, dicha movilidad está determinada por la estructura de los mismos.

En su formulación original, el modelo de “Production Bias”<sup>(1)</sup>, al presente uno de los más refinados para estudiar la evolución microestructural bajo irradiación, supone que en la cascada se crean vacancias e intersticiales, tanto simples como en forma de aglomerados. Los defectos simples se consideran móviles y los aglomerados, inmóviles. Sin embargo, simulaciones relativamente recientes de daño por radiación<sup>(2-5)</sup> predicen la creación de aglomerados de intersticiales móviles durante el colapso de la cascada. En todos los casos la (alta) movilidad está relacionada con la presencia de estructuras crowdiónicas sobre las direcciones <111> de la red bcc. La mayoría de las simulaciones mencionadas fueron realizadas para el Fe, utilizando un la técnica de dinámica molecular (DM) y representando las interacciones mediante potenciales semi-empíricos de fuerzas centrales (potenciales del tipo EAM<sup>(6,7)</sup>). Esto último es cuestionable en metales de transición, dado que los orbitales *d* parcialmente llenos confieren cierto carácter angular a las interacciones atómicas.

Experimentalmente, se han detectado lazos intersticiales con vectores de Burgers  $\mathbf{b}=\frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$  y  $\mathbf{b}=a\langle 100 \rangle$  en Fe irradiado con neutrones, auto-iones y electrones luego de recocidos térmicos entre 300°C y 550°C<sup>(8)</sup>. Por otro lado, algunas experiencias de irradiación con auto-iones y a bajas temperaturas (4.2°K) de láminas delgadas de Mo<sup>(9)</sup> han reportado lazos

intersticiales con  $\mathbf{b}=\frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$  como único daño visible al microscopio electrónico.

En este trabajo se estudian propiedades de aglomerados de intersticiales en Mo, metal de transición de estructura bcc. Se emplea la técnica de relajación estática, lo que permite caracterizar con precisión la estructura y estabilidad relativa de los aglomerados. Finalmente, las interacciones atómicas son representadas mediante un potencial semi-empírico de muchos cuerpos denominado “Defecto Embebido” (ED)<sup>(10)</sup>, el cual incluye contribuciones angulares, según se detalla en la sección que sigue.

## II. MÉTODO DE CÁLCULO

Se ha utilizado la técnica de relajación estática (RE) que consiste en determinar la configuración de menor energía en función de las posiciones atómicas. El código de simulación empleado está basado en el programa DEVIL<sup>(11)</sup> y minimiza la energía con el método de los gradientes conjugados. Las simulaciones se realizaron en cristalitos esféricos de entre 3000 y 8000 átomos libres de moverse, en los cuales se incorporaron los defectos a estudiar. Dichos cristalitos están rodeados por una región en la que los átomos permanecen en sus posiciones de red perfecta y que mantiene el volumen constante.

En el modelo ED la energía del cristal,  $E_{Total}$ , se expresa como suma de energías de sitios atómicos  $E_i$ :

$$E_{Total} = \sum_i E_i,$$

donde

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(R_{ij}) + F(\rho_i) + G(Y_i).$$

Los dos primeros términos de  $E_i$  corresponden, respectivamente, a las interacciones de pares y de muchos cuerpos de los potenciales EAM. El término  $G(Y_i)$  es propio del modelo ED e introduce una dependencia de la energía con distorsiones locales de la simetría cúbica de la red. Un potencial ED fue utilizado para estudiar propiedades estáticas y dinámicas de la vacancia y de autointersticiales en Mo y, en general, se encontró mejor acuerdo con los datos experimentales que usando una versión EAM<sup>(12,13,14)</sup>. El potencial utilizado en este trabajo es el mismo pero la interacción está adaptada a cortas distancias para la simulación de cascadas de colisiones<sup>(15)</sup>, lo cual tiene efectos despreciables sobre los cálculos presentes.

Se analizaron las energías de formación,  $E_f$ , y de enlace,  $E_b$ , de aglomerados de 2 y 3 intersticiales, como así también de aglomerados de entre 7 y 91 intersticiales. La energía de enlace se calcula según

$$E_b = NE_{f<110>} - E_f(N),$$

donde  $E_{f<110>} = 6.16$  eV es la energía de formación del intersticial estable (dumbbell <110>) y  $E_f(N)$  es la correspondiente al aglomerado de N intersticiales.

Para el estudio de di-intersticiales se consideraron como configuraciones de partida a todos los arreglos de pares de dumbbells orientados en direcciones <100>, <110> ó <111>, ubicados en sitios primeros vecinos y no equivalentes por simetría. Asimismo, se analizaron otras configuraciones basadas en resultados de la literatura<sup>(16)</sup>. Para los tri-intersticiales se analizaron todos los posibles arreglos de las tres orientaciones de dumbbells mencionadas, ubicados en la configuración más compacta de tres sitios de red pertenecientes a un mismo plano {110}.

Para los aglomerados mayores se propusieron configuraciones que forman (gérmenes de) lazos de dislocaciones debido a que son las que usualmente se reportan en la literatura como las más estables<sup>(2,5,17)</sup>. Se analizaron dos posibles arreglos hexagonales de dumbbells <100>, <110> ó <111> paralelos entre sí. En un caso los defectos se ubicaron sobre sitios de red de un único plano {110} y en el otro, se ubicaron sobre sitios de tres planos {111} no equivalentes. En estos tipos de arreglos los defectos se sitúan lo más cercano posible entre sí y, por construcción geométrica, el número de defectos involucrados satisface la relación:  $N_n = 7, 19, \dots, N_{n-1} + 6(n-1)$ , con  $N_1 = 1$  y  $n \geq 2$ .

### III. RESULTADOS

#### Aglomerados pequeños

El di-intersticial de menor energía encontrado está representado en la Fig. 1(a), consta de tres átomos sobre un plano {111} alrededor de un sitio de red vacante que pertenece al mismo plano y tiene  $E_b = 0.74$  eV. Este tipo de arreglo ha sido observado también en simulaciones de DM en Fe<sup>(16)</sup> y sería móvil sólo si se transformase a otra estructura. Asimismo, se encontró que un par de

dumbbells <110> paralelos y centrados sobre dos sitios primeros vecinos, tiene una  $E_b$  0.02 eV menor que la configuración anterior.

En lo que respecta a los tri-intersticiales, en la Fig. 1(b) se representa la configuración más estable obtenida, con  $E_b = 2.1$  eV, compuesta por tres átomos en torno a un sitio de red (similar al di-intersticial de la Fig. 1(a)) y de un dumbbell <110>, distanciados en un parámetro de red. Para otras configuraciones analizadas se obtuvieron  $E_b$  significativamente menores y con estructuras que no se pueden asociar a arreglos de dumbbells. En particular, los arreglos de pequeños aglomerados de intersticiales más comúnmente reportados en metales bcc (dumbbells y/o crowdions <111>, paralelos entre sí, ya sea contenidos en uno o más planos {110}<sup>(18)</sup> ó formando figuras compactas, centrados en único plano {110}<sup>(2,5)</sup>) en ningún caso retuvieron este tipo de configuración luego del proceso de minimización.

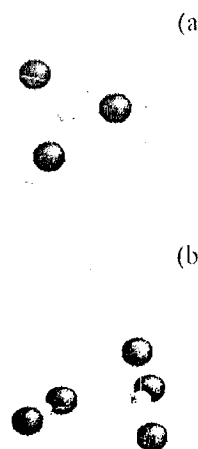


Figura 1. Configuraciones de di-intersticial (a) y tri-intersticial (b), más estables. Las esferas grandes simbolizan a los intersticiales y las pequeñas a los sitios de red. Las líneas representan la celda cúbica

Por otra parte, las configuraciones que aquí hemos reportado como las más estables, también fueron observadas en simulaciones de cascadas de colisiones mediante DM utilizando el mismo potencial de interacción<sup>(15)</sup>.

#### Aglomerados mayores

Las configuraciones en las que se situaron los defectos sobre un único plano {110} relajaron en lazos de dislocaciones con vectores de Burgers  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$  y  $\mathbf{b} = a\langle 100 \rangle$ , según la orientación inicial de los dumbbells (<111> ó <100>, respectivamente). Para los dumbbells de orientación <110> se obtuvieron lazos de dislocaciones con  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$  únicamente para  $N \leq 61$ , para  $N=91$ , esta configuración resultó inestable. Por otro lado, cuando se ubicaron los dumbbells en los tres planos {111} no equivalentes, se obtuvieron lazos con  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$ , tanto para los dumbbells <111> como para los <110>. Para la orientación <100> de los defectos, los aglomerados resultaron con mucha menor  $E_b$  que en los casos

anteriores, por lo que no se analizaron sus estructuras. Para cada tamaño de aglomerado, las configuraciones relajadas con  $b = \frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$  coinciden, independientemente de la configuración inicial. En la Fig. 2 se representa la energía de enlace en función del tamaño del aglomerado, para los tres tipos de lazos encontrados. Tal como se puede ver, las dislocaciones  $\langle 111 \rangle$  resultan ser las más estables y a medida que el tamaño del lazo crece, esta tendencia se acentúa.

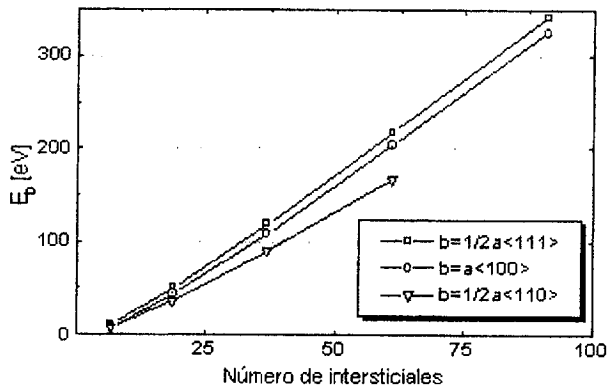


Figura 2. Energía de enlace de los tres tipos de lazos de dislocaciones hexagonales mencionados en el texto, en función del tamaño.

La Fig. 3 muestra la proyección [011] del lazo de 19 intersticiales, con  $b = \frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$ , la diferencia de colores indica los átomos pertenecientes a los dos planos  $\{110\}$  proyectados. Los símbolos  $\perp$  muestran la ubicación de la

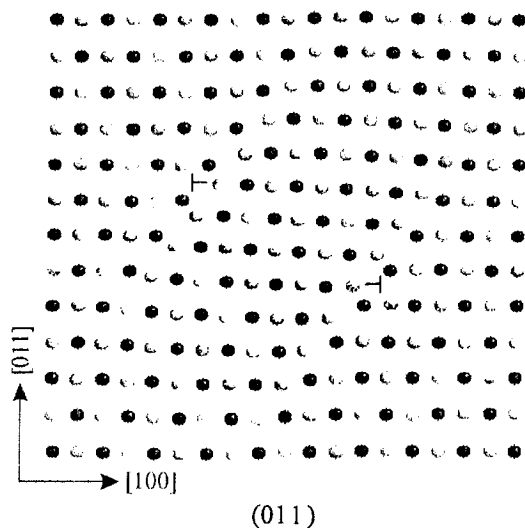


Figura 3. Sección transversal del lazo hexagonal  $\langle 111 \rangle$  de  $N=19$ . Se indica la intersección de la línea de dislocación con el plano de corte.

línea de dislocación. Se observa que el plano de hábito es un plano  $\{111\}$  y, por lo tanto, se trata de un lazo de borde. Esta característica es independiente del tamaño del

aglomerado. En este sentido, nuestros resultados difieren de los obtenidos por Osetsky y colaboradores en Fe<sup>(5)</sup>, donde los lazos más estables tienen  $b = \frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$ , pero no son exactamente de borde. Se ha observado que los lazos con  $b = \frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$  son altamente móviles (glísiles) en la dirección  $\langle 111 \rangle$ <sup>(5,17)</sup>.

La Fig. 4 muestra la sección transversal del lazo de 19 intersticiales con  $b = a\langle 100 \rangle$ . Se observa que el lazo no es de borde, ya que se mantiene el plano de hábito  $\{110\}$  de partida, independientemente del tamaño del aglomerado. Estos lazos también serían móviles<sup>(5)</sup>.

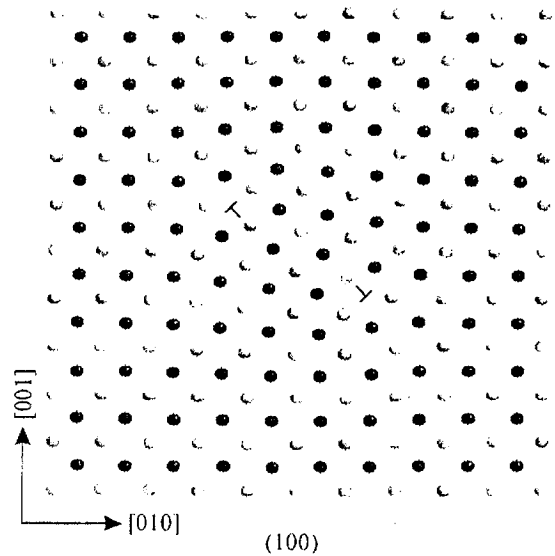


Figura 4. Sección transversal del lazo de dislocación  $\langle 100 \rangle$ . Los símbolos  $\perp$  muestran la ubicación de la línea de dislocación.

En la Fig. 5 se muestra la sección transversal del lazo de  $N=19$  con  $b = \frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$ . Se trata de un lazo de dislocación de borde que origina una falla de apilamiento: la secuencia de planos  $\{110\}$  fuera del lazo es **ABABAB** y dentro, **ABAABA**. Estos lazos son sésiles<sup>(5)</sup> (inmóviles) debido a que la falla no puede trasladarse rígidamente en la dirección de  $b$ . Obtuvimos lazos de este tipo para aglomerados de hasta 61 intersticiales, mientras que las simulaciones de la literatura, tanto las que emplean potenciales de pares<sup>(2)</sup> como las que utilizan potenciales EAM<sup>(2,5)</sup>, coinciden en que configuraciones (meta-estables) compuestas por dumbbells  $\langle 110 \rangle$  son posibles de obtener únicamente para aglomerados con  $N \leq 4$ .

Por último, mencionamos que en las simulaciones de cascadas de colisiones utilizando el potencial ED<sup>(15)</sup> se ha observado la formación y el movimiento de lazos de dislocaciones con  $b = \frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$ .

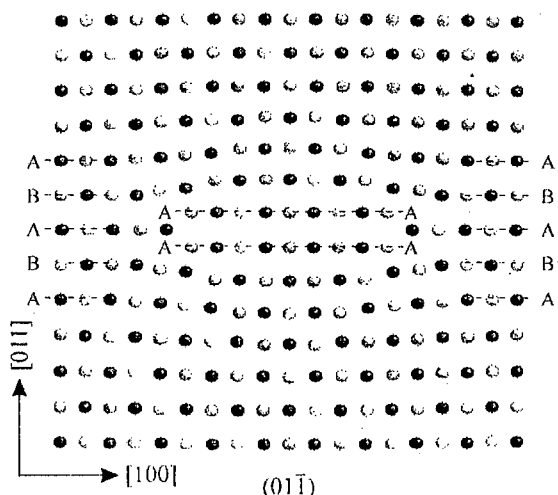


Figura 5. Sección transversal del lazo  $\langle 110 \rangle$  de 19 átomos intersticiales. Las líneas de trazos indican los planos  $(011)$  que se ven afectados en su secuencia

#### IV. CONCLUSIONES

Encontramos que los aglomerados pequeños más estables no se componen de dumbbells y/o crowdions  $\langle 111 \rangle$  y, como tales, serían configuraciones inmóviles. Esto podría estar relacionado con el hecho de que el potencial aquí utilizado predice una diferencia de energía entre los defectos  $\langle 111 \rangle$  y el dumbbell  $\langle 110 \rangle$  de 1.2 eV, mayor que la predicha por los potenciales utilizados en las simulaciones de la literatura.

Con respecto a los aglomerados más grandes, si bien las configuraciones favorecidas son lazos de borde con  $b = \frac{1}{2} a \langle 111 \rangle$ , se obtuvieron configuraciones metaestables con  $b = a \langle 100 \rangle$  y  $b = \frac{1}{2} a \langle 110 \rangle$ . Los lazos con  $b = \frac{1}{2} a \langle 110 \rangle$  son inmóviles y no han sido reportados anteriormente. Este resultado puede deberse a la razón ya expresada en el párrafo previo.

Un estudio comparativo de lo realizado aquí, empleando un potencial EAM ajustado a las mismas propiedades que el utilizado en este trabajo, podría esclarecer la influencia del modelo de potencial en los resultados y, en particular, del carácter angular de las interacciones. Dicho estudio se está llevando a cabo.

#### Referencias

- 1 - C. H. Woo, B. N. Singh, Phys. Status Solidi B **159**, 609 (1990).
- 2 - J. M. Harder, D. J. Bacon, Philos. Mag. A **58**, 165 (1988).
- 3 - R. E. Stoller, G. R. Odette, B. D. Wirth, J. Nucl. Mater. **251**, 49 (1997).
- 4 - B. D. Wirth, G. R. Odette, D. Maroudas, G. E. Lucas; J. Nucl. Mater. **276**, 33 (2000).

- 5 - Yu N. Osetsky, A. Serra, B. N. Singh, S. I. Golubov; Philos. Mag. A **80**, 2131 (2000).
- 6 - M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys.Rev.B **29**, 6443 (1984).
- 7 - M. Finnis, J. E. Sinclair, Philos. Mag. A **50**, 45 (1984).
- 8 - M. L. Jenkins, C. A. English, B. L. Eyre, Philos. Mag. A **38**, 97 (1978).
- 9 - T. Bullough, C. A. English, B. L. Eyre, Mater. Sci. Forum **15/18**, 1069 (1987).
- 10 - R. Pasianot, D. Farkas, E.J. Savino, Phys.Rev.B **43**, 6952 (1991).
- 11 - M. Norgett, R. Perrin, y E. J. Savino, J. Phys. F **2**, L73 (1972).
- 12 - G. Simonelli, Tesis Doctoral, U.B.A., 1998.
- 13 - G. Simonelli, R. Pasianot, E. J. Savino, Phys.Rev.B **55**, 5570 (1997).
- 14 - G. Simonelli, R. Pasianot, E. J. Savino, Phys. Stat. Sol. (b), **217**, 747 (2000)
- 15 - R. Pasianot, M. Alurralde, A. Almazouzi, M. Victoria, enviado.
- 16 - F. Gao, D. J. Bacon, Yu N. Osetsky, P. J. Flewitt, T. A. Lewis; J. Nucl. Mater. **276**, 213 (2000).
- 17 - B. D. Wirth, G. R. Odette, D. Maroudas, G. E. Lucas; J. Nucl. Mater. **276**, 33 (2000).
- 18 - B. D. Wirth, G. R. Odette, D. Maroudas, G. E. Lucas; J. Nucl. Mater. **244**, 185 (1997).